

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-201811

(43)Date of publication of application : 10.08.1990

(51)Int.Cl.

H01B 1/24

(21)Application number : 01-019630

(71)Applicant : NIPPON G II PLAST KK

(22)Date of filing : 31.01.1989

(72)Inventor : ISHIDA HIROMI  
KODAIRA TETSUJI

## (54) CONDUCTIVE RESIN MIXTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the smaller quantity of conductive grains by adding carbon black mainly in a specific phase, namely, a polyamide phase.

CONSTITUTION: Carbon black is allowed to be contained mainly in a specific phase, namely, a polyamide phase. The carbon black being used in conductive carbon black wherein fine grains range together. A polyamide resin is formed from such a polyamide type that consists mainly of amino acid, lactam, or diamine and carboxylic acid. Polyphenylene ether is required to have the quantity of 5 through 80 pts.wt., while the polyamide to have the quantity of 95 through 20 pts.wt. To add the carbon black mainly in the polyamide phase, the carbon black is pre-dispersed uniformly in the polyamide and subsequently mixed with the polyphenylene ether.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-201811

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月10日

H 01 B 1/24

A

7364-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 導電性樹脂混合物

⑯ 特 願 平1-19630

⑰ 出 願 平1(1989)1月31日

⑱ 発 明 者 石 田 博 巳 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2

⑲ 発 明 者 小 平 哲 司 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2

⑳ 出 願 人 日本ジーイープラスチックス株式会社  
東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 松 井 光 夫

明 細 書

1. 発明の名称 導電性樹脂混合物

2. 特許請求の範囲

1. ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物において、カーボンブラックが主にポリアミド相中に含有されることを特徴とする導電性樹脂混合物。

2. ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物を作る方法において、予めカーボンブラックをポリアミド中へ均一分散させた後、これとポリフェニレンエーテルとを混合することを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、カーボンブラックを含有して表面抵抗を低下されている、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドより成る樹脂混合物及びその製造方

法に関する。

(従来の技術)

熱可塑性樹脂の多くは非導電性であり、従って熱可塑性樹脂の成形品を静電塗装するためには導電性プライマーを下塗するか、導電性粒子・フレーク、特に導電性カーボンブラックを混入している。ポリフェニレンエーテルとポリアミドとを含む樹脂組成物は、バランスのとれた物性の故に多用されつつあり、成形品を静電塗装する要求がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む樹脂組成物に導電性粒子を混入して、成形品の表面抵抗を下げ静電塗装に適するようにするにおいて、より少ない量の導電性粒子で目的を達成しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む樹脂組成物にカーボンブラックを混入するにおいて、カーボンブラックを特定の相、即

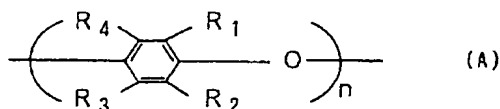
ちポリアミド相に主に含有せしめることにより、上記課題が解決されることを見出した。

すなわち本発明は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物において、カーボンブラックが主にポリアミド相中に含有されることを特徴とする導電性樹脂混合物である。

また本発明は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物を作る方法において、予めカーボンブラックをポリアミド中へ均一分散させた後、これとポリフェニレンエーテルとを混合することの特徴とする方法である。

カーボンブラックは、微細粒子が連なっている導電性カーボンブラックが好ましい。

本発明においてポリフェニレンエーテルとは、それ自体公知であり、たとえば一般式(A)



レン)エーテル、などが挙げられる。特に好ましいポリフェニレンエーテル樹脂はポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである。またポリフェニレンエーテル共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノールたとえば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。またこれらのポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記ポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物として、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

本発明で用いるポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタム、あるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。構成成分の具体例を挙げると $\epsilon$ -カプロラクタム、エナントラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどのラクタム、

(式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、並びに $R_4$ は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子とフェニル環との間に少くとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基及びハロアルコキシ基で第3級 $\alpha$ -炭素を含まないものから選んだ一価置換基を示し、 $n$ は重合度を表わす整数である)

で表わされる重合体の総称であって、上記一般式で表わされる重合体の一種単独であっても、二種以上が組合わされた共重合体であってもよい。好ましい具体例では $R_1$ 及び $R_2$ は炭素原子数1~4のアルキル基であり、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素もしくは炭素原子数1~4のアルキル基である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニ

$\epsilon$ -アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-ノ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、 $m$ -キシリレンジアミン、 $p$ -キシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス- $p$ -アミノシクロヘキシルプロパン、イソホロンジアミンなどのジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などのジカルボン酸がある。これらの構成成分は単独あるいは二種以上の混合物の形で重合に供され、そうして得られるポリアミドホモポリマー、コポリマーいずれも本発明で用いることができる。特に本発明で

有用に用いられるポリアミドはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、そしてこれらポリアミドの共重合体及び混合物である。ここで用いられるポリアミドの重合度については特に制限がなく、1%濃硫酸溶液の25℃における相対粘度がたとえば1.5~5.0の範囲内にあるものを任意に用いることができる。

これらのポリアミドの末端基は、通常、熔融粘度調整、熱安定性の向上のため、末端封鎖等が行なわれており、末端アミノ基対末端カルボキシル基のモル比(以下、末端基比という)は1以下に抑えられている。本発明で用いるポリアミドとしては、末端基比が1より大きいことが好ましい(しかし、これに限定されない)。このようなポリアミドは、ポリアミドの重合の際にたとえばカルボキシル基と反応する基を持つ化合物たとえばジアミンを余分に添加することによって得ること

ができる。あるいは、ポリアミドの重合の後に、たとえばカルボキシル基と反応する基を有する化合物と反応させることによって得ることができる。末端基比が1より大きいポリアミドを用いると、末端基比が1以下のポリアミドを用いた場合に比べて成形品の外観及び機械的強度が飛躍的に良くなる。末端基比は、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.3以上である。

本発明において好ましくは、ポリフェニレンエーテルの量は5~80重量部、特に30~70重量部、ポリアミドの量は95~20重量部、特に70~30重量部である。この量範囲から成る成形品中では、ポリフェニレンエーテルは小さな粒子相としてポリアミドマトリックス相中に分散している。両樹脂間の相溶性を改善するために、公知の相溶化剤たとえばクエン酸、リンゴ酸等のようなポリカルボン酸及びその誘導体、無水マレイン酸のような分子内に(a)二重結合又は三重結合及び(b)カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基又はエポキシ基を有する化合

物、無水トリメリット酸クロライド等を挙げることができる。これらの相溶化剤は1種又は2種以上の組合せにおいて、場合によってはパーオキサイドと共に使用することができる。該相溶化剤は、本発明の樹脂組成物中に0.01~10重量部の量で使用することが好ましい。

ポリフェニレンエーテルとポリアミドを相溶化する方法としては、単に相溶化剤を添加混合する方法あるいは予じめポリフェニレンエーテルをクエン酸、無水マレイン酸等と反応させて変性した後にポリアミドと混練する方法等のいずれの方法を使用することもできる。なお無水トリメリット酸クロライドを用いてポリフェニレンエーテルを変性する場合には、塩素受容体、例えば金属酸化物を添加することが好ましい。

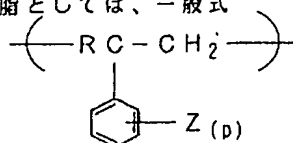
本発明において好ましく用いられる導電性カーボンブラックは、ペイント等に着色目的で加える顔料用カーボンブラックとは違って、微細な粒子が連なった形態をしているものであり、ケッチェンブラックとして市販されている。

導電性カーボンブラックの量は好ましくは、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドの合計100重量部に対して1~20重量部、特に2~10重量部である。

本発明において樹脂混合物は、更に慣用の添加物を含むことができる。特に耐衝撃性の向上のためにゴム状重合体をポリフェニレンエーテル及びポリアミドの合計100重量部に対して好ましくは20重量部以下の量で含むことができる。ゴム状重合体としてはスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を挙げることができる。

これらのゴム状重合体は水素化、部分水素化あるいは無水マレイン酸等により酸変性されたものであることができる。耐熱老化性を考慮した場合、水素化されたものであることが好ましい。

又、公知の如く加工性を向上するためにポリスチレン系樹脂を添加することもできる。ポリスチレン系樹脂としては、一般式



(式中Rは水素または炭素原子数1～4のアルキル基であり、Zはハロゲンまたは炭素原子数1～4のアルキル基である置換基を示し、pは1～5の整数である)

で示されるビニル芳香族化合物から誘導された繰返し構造単位を、その重合体中に少くとも25重量%以上有するものでなければならない。

かかるポリスチレン系樹脂としては例えばスチレンもしくはその誘導体(たとえばα-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルキシレン、ビニルナフタレン及びこれらの混合物)の重合体並びに例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、EPDMゴム、エ

チレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、ポリスルフィドゴム、ポリウレタンゴム、エピクロヒドリンのごとき、天然又は合成エラストマー物質の混合あるいは相互作用によって変性されたスチレン重合体、更には、スチレン含有共重合体、例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエンターポリマー(ABS)、ポリ-α-メチル-スチレン、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンの共重合体などが挙げられる。更に、本発明のために好ましい樹脂はポリスチレンホモポリマー、又はポリブタジエンゴムもしくはEPDMゴムの3～30重量%、好ましくは4～12重量%と混合、又はそれでグラフト化したゴム変性ポリスチレンである。スチレン系樹脂の混合比率はポリフェニレンエーテル樹脂及びポリアミドの優れた特性を損なわない範囲にあるのが望ましく、従ってポリフェニレンエーテルとポリアミドの合計5～100重量部に対

しスチレン系樹脂95～0重量部の比であることが好ましい。

さらに本発明の樹脂組成物にはその物性を損なわない限りにおいて樹脂の混合時、成形時に他の添加剤、たとえば顔料、染料、補強剤、充填剤、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電防止剤などを添加することができる。

本発明においてカーボンブラックを主にポリアミド相中に含有せしめるためには、カーボンブラックをポリアミド中に予め均一分散させた後に、ポリフェニレンエーテルと混合する。こうすることによって、カーボンブラックの過半、好ましくは70重量%以上、特に90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上がポリアミド相中に含まれることになる。カーボンブラックをポリアミド中に均一分散させるには、ポリアミドを溶解し、慣用の混合手段で混合することができる。このために押出機、ニーダー、ロールミキサー、パンバリーミキサーなどを使用できる。続くポリフェニレン

エーテルとの混合においてもこれら慣用の手段を使用できる。

本発明における導電性樹脂混合物とは、上記のような混合物及び成形品を包含するものとする。

#### 実施例

実施例で用いたポリフェニレンエーテルは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(Noryl:商標、エンジニアリングプラスチック株式会社、クロロホルム中25℃での固有粘度0.48dl/g)である。

ポリアミドは、ナイロン6(商標、ユニチカナイロン樹脂A8030A)である。

ゴム状重合体としてSEBS(商標、クレイトンG1651、シェル化学株式会社)を用いた。

また、ポリスチレン(商標、ディックスチレンCR3500、大日本インキ化学工業株式会社)も添加した。

導電性カーボンブラックとしては、ケッチエンブラックEC600JD(ライオン株式会社)を用いた。

シリンダー温度 270℃に設定した二軸押出機を用いて、92重量部のナイロン6と8重量部のケッチエンブラックを均一に熔融混練し、押し出し、マスターペレットを作った。

次に該ペレットを表1に示す重量比で他の成分と予め均一にドライブレンドした後に、シリンダー温度 300℃に設定した二軸押出機を用いて押し出し、ペレットを作った。得たペレットを 120℃で4時間乾燥した後、シリンダー温度 280℃、金型温度80℃に設定した射出成形機を用いて50×50×3 mmの試験片を作成した。

得た試験片の表面抵抗を測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例

200℃に設定したバンバリーミキサーを用いて80重量部の熔融したポリスチレン中に20重量部の導電性カーボンブラックを均一に練り込み次に200℃に設定した二軸押出機を用いてマスターペレットを作った。

該マスターペレットを表1に示す重量比の他の

成分と予め均一にドライブレンドした。以下、実施例と同様に押し出し、ペレットを作り、同様に試験片を作った。

用いた夫々の樹脂の量及び導電性カーボンブラックの量は、実施例と比較例とで同じである。

表 1

	実 施 例	比 較 例
ナイロン6マスターバッチ	37.5	
ポリスチレンマスターバッチ (うちケッチエンブラック)	(3.0)	15 (3.0)
ポリフェニレンエーテル	38	38
クエン酸	1	1
ナイロン6 (ナイロン6の合計量)	6.5 (41)	41 (41)
ポリスチレン (ポリスチレンの合計量)	12 (12)	— (12)
表面抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^6$	$3.5 \times 10^{12}$

上記表より、実施例と比較例とでは全く同じ組成であるにも拘らず、実施例においては成形品の表面抵抗が著しく低いことが判る。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第1区分  
【発行日】平成6年(1994)12月2日

【公開番号】特開平2-201811  
【公開日】平成2年(1990)8月10日  
【年通号数】公開特許公報2-2019  
【出願番号】特願平1-19630  
【国際特許分類第5版】

H01B 1/24 A 7244-5G

手続補正書

平成4年4月5日

特許庁長官 麻生 渡 殿

平成5年4月5日出

1. 事件の表示

平成1年特許願第19630号

2. 発明の名称

導電性樹脂混合物

3. 手続をする者

事件との関係：特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

名 称 日本ジーイープラスチック株式会社

4. 代 理 人

〒105

住 所 東京都港区西新橋1-17-7、西新橋小川ビル3階

電話 03(3504)1976

氏 名 (8554) 弁理士 松 井 光 夫



5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 別紙の通り

(1) 明細書第11頁下から第11～10行の

「1～5の整数」を

「0～5の整数」と訂正する。

(2) 同上第14頁下から第8～7行の

「ゴム状重合体…を用いた。」を削除する。